

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WiGBI. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
10. NOVEMBER 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 935 142

KLASSE 22i GRUPPE 2

H 8238 IVa/22i

Dr. Rudolf Köhler, Düsseldorf
ist als Erfinder genannt worden

Henkel & Cie G. m. b. H., Düsseldorf

Leimfilm zum Verleimen von Holz und ähnlichen Materialien

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 20. April 1951 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 5. Juni 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 13. Oktober 1955

Es ist bekannt, Holzverleimungen, insbesondere von Sperrholzern, in der Weise herzustellen, daß mit härtbaren Kunstharzen imprägnierte Papiere zwischen die zu verleimenden Hölzer gelegt und diese unter Erhitzen zusammengepreßt werden. Beim Erhitzen tritt die Härtung des Kunstharzes und damit die Verleimung ein. Zur Herstellung derartiger Leimfilme sind bisher Phenolharze, Harnstoffharze oder Melaminharze verwendet worden. Bei den bekannten Leimfilmen dieser Art treten nun verschiedene Schwierigkeiten auf. Phenolharzfilme erfordern eine hohe Härtungs-temperatur, die bei 130 bis 140° liegt und von schädlichem Einfluß auf die zu verleimenden Hölzer, insbesondere bei der Sperrholzherstellung, ist. Harnstoffharze können nur bei Gegenwart eines sauren Härters völlig ausgehärtet werden; die An-

wendung von Härtern in Leimfilmen ist meist schwierig. Melaminharze sind bei alleiniger Verwendung teuer und ergeben spröde Verleimungen.

Diese Schwierigkeiten werden gemäß der Erfindung durch die Verwendung eines Papierfilms überwunden, der mit einem härtbaren Mischkondensationsprodukt von Phenolsulfonsäuren, Phenol, Melamin und Formaldehyd imprägniert ist.

Neben Formaldehyd und Melamin dienen Phenole als Ausgangsprodukte zur Herstellung des Films. Außer dem Phenol selbst sind dessen Homologen oder beliebige Gemische dieser Stoffe brauchbar. Ebenso kann man an Stelle von Sulfinsäuren des Phenols auch Sulfinsäuren von Homologen des Phenols oder von beliebigen technischen Gemischen dieser Körper benutzen.

BEST AVAILABLE COPY

Zur Herstellung der Harzlösungen kann man Phenol oder Kresol in bekannter Weise sulfonieren, nach Neutralisation des Sulfonierungsgemisches weiteres Phenol oder Kresol zusetzen und unter Zugabe von Melamin mit Formaldehyd in etwa neutraler, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung kondensieren. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, zunächst das Gemisch von Phenolsulfonsäuren, Phenol und Formaldehyd unter den für die Herstellung von härtbaren Phenolharzen üblichen Bedingungen, also in alkalischer Lösung, zu einem höhermolekularen Harz zu kondensieren und dann erst nach Erniedrigung des p_H auf 7 bis 8 Melamin zuzufügen und mit Formaldehyd weiter zu kondensieren. Da die Sulfosäuregruppen enthaltenden Phenolharze auch bei neutraler Reaktion löslich sind, tritt eine Ausfällung des Phenolharzes, die ohne Anwendung von Phenolsulfonsäuren erfolgen würde, nicht ein. Man kann also dann unter den für die Kondensation des Melamins mit Formaldehyd notwendigen Bedingungen bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion weiterarbeiten. Selbst bei schwach saurer Reaktion ist die Kondensation ohne Ausfällung von Phenolharz möglich. Der Kondensationsgrad der zur Imprägnierung benutzten Harze kann in weiten Grenzen schwanken. Verwendet man Harze mit einem verhältnismäßig niedrigen Kondensationsgrad, dann lassen sich die Harze beim Trocknen des Films oder danach durch eine Temperaturbehandlung auf den gewünschten Kondensationsgrad bringen.

Diese allgemeine Arbeitsvorschrift kann hinsichtlich der Kondensationsbedingungen sowie der Reihenfolge der Einzelreaktionen abgeändert werden, wodurch man die Eigenschaften der erhaltenen Harze im gewünschten Sinne beeinflussen kann; das gleiche gilt für Änderungen der mengenmäßigen Zusammensetzung der Ausgangskomponenten. So kann man z. B. durch Erhöhung des Kresolanteiles die Härte des Harzes verringern.

Die Papiere werden in der üblichen Weise durch Tauchen des Papiers oder auch durch Besprühen mit der wässrigen Harzlösung imprägniert. Als Papier verwendet man zweckmäßigerweise möglichst dünne, saugfähige Papiere. Die Auftragsmenge beträgt etwa 35 g Festharz/qm und darüber. Die feuchten imprägnierten Papiere werden getrocknet. Das Trocknen kann bei normalem Druck oder unter Vakuum, bei Zimmertemperatur oder auch bei erhöhter Temperatur, zweckmäßigerweise unter Vorbeiführen eines Luftstromes an den imprägnierten Papieren erfolgen.

Die Anwendung der Filme zur Verleimung, insbesondere von Sperrholz, erfolgt unter den üblichen Bedingungen. So legt man z. B. bei der Herstellung von Furnierplatten die Filme zwischen die Furniere, erhitzt in einer hydraulischen Presse mit heizbaren Platten einige Minuten auf 95 bis 100° und erhält eine Verleimung von ausgezeichneter Festigkeit. Die Verleimung ist selbst gegen kochendes Wasser beständig.

Man kann Filme der beschriebenen Art auch auf die Außenschicht von Hölzern unter Hitze und Druck aufleimen und erhält so eine Oberflächenveredlung der betreffenden Hölzer.

Es ist zwar bekannt, Mischkondensationsprodukte von Melamin, Phenolen und Formaldehyd für die Holzverleimung zu verwenden; jedoch fehlt dabei das wesentliche Merkmal der Einkondensation von Phenolsulfonsäuren. Erst die im Mischkondensationsprodukt vorhandenen Sulfosäuren erteilen diesem die Wasserlöslichkeit, die es zum Beispiel möglich macht, ein Phenol-Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Vorkondensat zunächst in alkalischer Lösung herzustellen und dann nach Zusatz von Melamin und weiterem Formaldehyd die Kondensation im neutralen oder sauren Gebiet weiterzuführen, ohne daß das Vorkondensat aus der Lösung ausfällt. Auch die Wasserlöslichkeit des Endproduktes, mit dem der Papierfilm imprägniert wird, ist auf die Anwesenheit von einkondensierten Phenolsulfonsäuren zurückzuführen.

Beispiel 1

94 Gewichtsteile Phenol werden mit 100 Gewichtsteilen Schwefelsäure-Monohydrat sulfoniert. Nach Neutralisation des Sulfonierungsgemisches gibt man 94 Gewichtsteile Phenol, 252 Gewichtsteile Melamin und 900 Gewichtsteile 30%iger Formaldehydlösung zu. Das Gemisch wird bei einem p_H von 7 bis 8 2 Stunden lang bei 80° gerührt. Mit dieser Harzlösung wird ein dünnes Papier von 20 g/m² in der Weise imprägniert, daß 1 m² 40 bis 50 g Festharz enthält. Das Papier wird an der Luft getrocknet und danach 1 Stunde einer Temperatur von 70° ausgesetzt. Man erhält einen transparenten, trocknen und lagerfähigen Film. Dieser Film wird zwischen 3 mm starke Buchenfurniere mit gekreuzter Faserrichtung gelegt. In der Sperrholz presse wird 10 Minuten bei einem Druck von 15 kg/cm² und einer Temperatur von 95° gepreßt. Man erhält eine Verleimung, deren Scherfestigkeit 35 bis 40 kg/cm² beträgt. Die Verleimung ist beständig gegen kochendes Wasser und nicht spröde.

Beispiel 2

54 Gewichtsteile eines technischen Kresolgemisches werden mit 25 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure (Monohydrat) in bekannter Weise sulfoniert. Nach Neutralisation bis zum p_H von etwa 8 werden 150 Gewichtsteile 30%iger Formaldehydlösung zugefügt. Es wird 15 Minuten bei 95° gerührt. Danach gibt man weitere 27 Gewichtsteile Kresol und 75 Gewichtsteile 30%iger Formaldehydlösung zu und röhrt bei p_H 7,8 und einer Temperatur von 95° 1 Stunde. Danach werden 94 Gewichtsteile Melamin und weitere 225 Gewichtsteile 30%iger Formaldehydlösung zugefügt. Es wird bei 80° 30 Minuten gerührt, wobei das p_H der Lösung von 15 bis 20 g/m² durch Tauchen imprägniert und nach Herausnehmen aus dem Imprägnierungsbad langsam durch einen Kanal geführt, durch den auf 70 bis 80° erhitzte

drei derartige Filme übereinanderlegt. Die Massierung des Holzes ist in diesem Fall nur noch undeutlich zu erkennen.

5 Beispiel 6

Es wird eine Kondensationslösung in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise hergestellt. Ein Papier von 15 g/m² wird durch diese Lösung bei einer Temperatur von 40 bis 50° hindurchgezogen.
 10 Durch die Abstreifung des Überschusses wird für einen Harzauftrag von 40 g/m² gesorgt. Das imprägnierte Papier wird durch einen Kanal geleitet, der mit Ultrarotstrahlern in der Weise ausgerüstet ist, daß das Papier von beiden Seiten der Wirkung
 15 der Wärmestrahlung ausgesetzt ist. Das Papier bleibt nur wenige Minuten unter der Wirkung der Ultrarotstrahlung und nimmt dabei eine Temperatur von 80 bis 90° an. Anschließend wird durch Anblasen mit kalter Luft abgekühlt. Der auf diese
 20 Weise erhaltene Film kann zur Herstellung von Sperrholz oder zur Oberflächenveredlung von Hölzern verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE:

25 1. Leimfilm zum Verleimen von Holzschichten und ähnlichen Materialien, bestehend aus einer Papierfolie, die mit einem härtbaren Mischkondensationsprodukt aus Melamin, Phe-

nolen und Formaldehyd imprägniert ist, dadurch gekennzeichnet, daß er ein solches Mischkondensationsprodukt aus Melamin, Phenol und Formaldehyd enthält, in welchem Phenolsulfonsäuren einkondensiert sind.

2. Verfahren zur Herstellung von Leimfilmen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Papier mit einer wäßrigen Lösung eines Mischkondensationsproduktes aus Phenolen, zusammen mit deren Sulfonsäuren, Melamin und Formaldehyd imprägniert, getrocknet und gegebenenfalls unter Vermeidung der Aushärtung einer höheren Temperatur ausgesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Imprägnierungsmittel eine Harzlösung verwendet, die durch Kondensation einer wäßrigen Lösung von Phenolen, zusammen mit deren Sulfonsäuren und Formaldehyd zu einem höhermolekularen Kondensationsprodukt, Zusatz von Melamin und Formaldehyd und Weiterkondensation hergestellt worden ist.

Angezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 262 558, 725 650; britische Patentschriften Nr. 480 339, 480 340; französische Patentschrift Nr. 824 530; USA.-Patentschrift Nr. 2 388 143.

Luft strömt. Am Schluß wird das imprägnierte Papier durch einen kalten Luftstrom gekühlt. Es entsteht ein lagerfähiger, transparenter, trockner Film, der zu Rollen aufgewunden werden kann.

Beispiel 3

94 Gewichtsteile Phenol werden in bekannter Weise mit 100 Gewichtsteilen Schwefelsäuremonohydrat sulfoniert. Nach Neutralisation des Sulfonierungsgemisches gibt man 94 Gewichtsteile Phenol, 252 Gewichtsteile Melamin und 900 Gewichtsteile 30%ige Formaldehydlösung zu. Das Gemisch wird bei einem pH von 7 bis 8 während 1 Stunde bei 80° gerührt. Die erhaltene Lösung wird bei einer Temperatur von 40 bis 50° gehalten und mit Hilfe einer Sprühvorrichtung von beiden Seiten auf ein von einer Rolle ablaufendes Papier von 20 bis 25 g/m² aufgesprührt. Die Geschwindigkeit des Aufsprühens und des Papiers wird so eingehalten, daß pro m² Papier ein Auftrag von 50 bis 60 g Festharz erhalten wird. Das mit der Harzlösung besprühte Papier wird mit einer solchen Geschwindigkeit durch einen auf 70° Lufttemperatur erhitzten Trockenkanal gezogen, daß das Papier 1 Stunde lang dieser Temperatur ausgesetzt wird. Nach Verlassen des Trockenkanals wird das Papier durch Anblasen mit kalter Luft schnell abgekühlt und zu einer Rolle aufgedreht. Das in derartiger Weise mit der Harzlösung behandelte Papier ist als Leimfilm in der Sperrholzindustrie ausgezeichnet zu verwenden. Die Preßtemperatur bei der Herstellung von Sperrholz mit Hilfe dieses Films braucht 100° nicht zu übersteigen, wenn die Preßzeit 5 bis 10 Minuten beträgt. Die Verleimung ist wasser- und kochfest.

Beispiel 4

Es wird durch Sulfonierung eines technischen Kresolgemisches, Neutralisation und Kondensation mit weiterem Kresol, Melamin und Formaldehyd in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise eine Lösung eines Misch-Kondensationsprodukts von Kresolsulfinsäure, Kresol, Melamin und Formaldehyd hergestellt. Durch diese Lösung wird bei einer Temperatur von 30 bis 40° ein möglichst saugfähiges Papier von 80 bis 90 g/m² hindurchgezogen. Ein Überschuß der Harzlösung wird von dem Papier in der Weise abgestreift, daß 1 m² des genannten Papiers etwa 100 g Festharz enthält. Das mit Harz imprägnierte Papier wird zunächst möglichst weitgehend bei Zimmertemperatur durch Anblasen mit kalter Luft getrocknet. Anschließend wird das Papier in einem Trockenkanal etwa 30 Minuten auf 80° erhitzt und danach durch Anblasen mit kalter Luft schnell abgekühlt. Man erhält einen gefärbten Leimfilm, der weniger zur Herstellung von Sperrholz als zur Oberflächenveredlung von Sperrhölzern, Holzfaserplatten u. dgl. geeignet ist.

Beispiel 5

54 Gewichtsteile eines technischen Kresolgemisches werden mit 25 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure (Monohydrat) in bekannter

Weise sulfoniert. Nach Neutralisation bis zu einem pH von etwa 8 werden 150 Gewichtsteile 30%iger Formaldehydlösung zugefügt. Es wird 15 Minuten bei 95° gerührt. Danach werden weitere 27 Gewichtsteile Kresol und 75 Gewichtsteile 30%iger Formaldehydlösung zugesetzt, und es wird bei einem pH von 7,8 und einer Temperatur von 95° 1 Stunde gerührt. Danach werden 188 Gewichtsteile Melamin und weitere 550 Gewichtsteile 30%iger Formaldehydlösung zugesetzt. Das pH der Lösung wird auf 6,5 bis 7 gebracht, und es wird bei 80° 30 Minuten gerührt. Bei einer Temperatur von 40 bis 50° wird durch diese Harzlösung ein Papier von 15 g/m² hindurchgezogen. Der Überschuß der Harzlösung wird möglichst weitgehend abgestreift, so daß man einen Auftrag von etwa 40 g Festharz pro m² erhält. Das imprägnierte Papier wird bei 70 bis 80° durch einen Trockenkanal gezogen und am Schluß mit kalter Luft abgekühlt. Es entsteht ein nur schwach gelbbraun gefärbter Film, der ausgezeichnet zur Verleimung von Sperrholz zu verwenden ist. Die Verleimungstemperatur braucht nicht höher als 90 bis 100° zu sein.

Verwendet man den Film zur Oberflächenveredlung von Sperrholzern, so kann auch bei höheren Temperaturen gehärtet werden. Beispielsweise legt man einen nach Beispiel 2 oder 5 hergestellten Leimfilm auf die Außenfläche eines Buchensperrholzes auf. Das mit dem Film belegte Sperrholz wird in einer hydraulischen Presse bei einer Temperatur von 150° und einem Druck von 40 bis 50 kg/cm² zusammengepresst. Die auf dem Film aufliegende Platte der Presse besteht aus einem auf Hochglanz polierten Metall. Die Preßzeit beträgt 15 Minuten. Danach werden die erhitzten Platten der Presse durch Wasserkühlung möglichst schnell auf eine Temperatur von 15 bis 20° gebracht, ohne daß jedoch der Druck entlastet wird. Erst dann wird der Druck weggenommen. Man erhält auf diese Weise ein Buchensperrholz, dessen eine Oberfläche mit einem glänzenden, völlig transparenten Überzug versehen ist, der gegen mechanische und chemische Einflüsse äußerst widerstandsfähig ist. Infolge der Transparenz des Überzuges ist die Maserung des Holzes bis in alle Einzelheiten zu erkennen. Die Oberfläche des Holzes hat eine angenehme und schwache rötlichbraune Farbe. Bei Verwendung eines nach Beispiel 2 hergestellten Films ist die Farbe etwas intensiver als bei Anwendung des nach Beispiel 5 erhaltenen Films.

Verwendet man bei sonst gleicher Arbeitsweise den nach Beispiel 4 erhaltenen Film mit dickerem Papier und einem Harzauftrag von etwa 100 g/m², so erhält man eine rötlichbraun gefärbte Oberfläche des Holzes, die die Maserung nicht mehr erkennen läßt. Die Beständigkeit dieser Oberfläche ist noch wesentlich größer als bei Verwendung der Filme nach den Beispielen 2 und 5. Eine derartige Oberfläche ist selbst gegen brennende Zigaretten völlig indifferent. Aber auch bei Verwendung der Filme nach den Beispielen 2 und 5 lassen sich ähnlich widerstandsfähige Oberflächen erhalten, wenn man